УДК 669.85/86.654.85

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ГИДРИРОВАНИЯ ЛИГАТУРЫ Nd–Fe

Е.Ю. Карташов, А.Ю. Макасеев, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, В.Н. Москалев*, В.В. Догаев

Северский государственный технологический институт
*ОАО «ПОЗ Прогресс». г. Верхняя Пышма
E-mail: may@ssti.ru

Исследовано влияние температуры на скорость и степень гидрирования лигатуры Nd-Fe. Рассчитаны основные кинетические параметры процесса гидрирования. Приведены результаты рентгенофазового анализа образующихся гидридов и анализа площади удельной поверхности образцов.

Одним из методов повышения качества сплавов Nd-Fe-B, используемых для производства редкоземельных постоянных магнитов, является метод твердофазного легирования, основанный на совместном измельчении базовых магнитных сплавов с легирующими добавками. При этом происходит оптимальное распределение компонентов по объему и активация поверхности частиц, улучшающая рост основной магнитной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ при последующем прессовании и спекании порошков.

Основным материалом, служащим для корректировки состава магнитных сплавов, является лигатура Nd-Fe. Этот материал имеет существенный недостаток – высокую прочность, что делает невозможным ее использование при совместном измельчении с хрупким сплавом Nd-Fe-B [1].

Измельчать лигатуру отдельно, а потом вносить в состав магнитных сплавов технологически затруднительно, т.к. порошки пирофорны и легко окисляются на воздухе. Для решения описанных проблем нами предложено использовать известный метод водородной деструкции, используемый при измельчении магнитных сплавов [2].

В качестве объекта исследования была выбрана лигатура Nd(70 мас. %)-Fe(ост.), полученная внепечным кальциетермическим восстановлением фторидов неодима и железа [3]. Основные характеристики лигатуры представлены в табл. 1.

Таблица 1. *Основные свойства лигатуры Nd-Fe*

Плотность, г/см^3	Химический состав, мас. %						
	Nd	Fe	Pr	Ca	C	N	O
7,31	68,9	30,0	1,0	0,01	0,001	0,01	0,01

Исследование процесса гидрирования проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1.

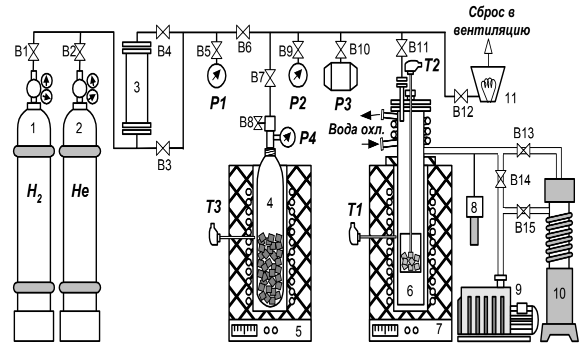


Рис. 1. *Схема экспериментальной установки: 1, 2) баллоны с водородом и гелием; 3) колонка с осушителем; 4) емкость с никелидом лантана (аккумулятор водорода); 5,7) шахтные печи; 6) реактор гидрирования; 8) термопарный вакуумметр; 9) форвакуумный насос ВН-1; 10) диффузионный насос; 11) дожигатель водорода; Т1, Т3) датчики температуры в печах; Т2) датчик температуры образца; Р1, Р2) мановакуумметры; Р3) измеритель давления "Сапфир"; Р4) манометр; В1–В15) вентили*

Установка состоит из вакуумного поста, обеспечивающего откачивание газов из системы до остаточного давления 10 Па, реактора гидрирования и реактора с аккумулятором водорода (никелид лантана). Использование никелида лантана позволило очистить технический водород от следов воды и других примесей.

Скорость процесса гидрирования контролировали по изменению давления в реакторе с помощью автоматического манометра "Сапфир" с точностью ±1 %, а общее давление в коммуникациях – прецизионными стрелочными мановакуумметрами.

Методика экспериментов

Подготовка водорода. Систему откачивали с помощью форвакуумного насоса до остаточного давления 10 Па. Водород из баллона пропускали через колонку с силикагелем и заполняли ёмкость никелидом лантана. Далее поднимали давление водорода до 1 МПа и следили за поглощением водорода никелидом лантана. После прекращения уменьшения давления водорода баллон с никелидом лантана считали готовым к работе.

Подготовка лигатуры. Лигатуру в слитках массой 3,0...3,5 кг предварительно дробили на гидравлическом прессе и затем измельчали на щековой дробилке до крупности кусков 5...10 мм.

Проведение экспериментов. Отбирали требуемое количество – 3...5 г лигатуры, помещали её в чашку из нержавеющей стали и взвешивали на аналитических весах. Иногда в качестве навески использовали шлиф лигатуры для последующего металлографического исследования. Чашку помещали в реактор, который затем откачивали до остаточного давления 10...100 Па. В ряде опытов использовали более глубокий вакуум, однако это практически не сказалось на результатах экспериментов.

Далее реторту заполняли предварительно осушенным водородом и начинали запись изменения давления. Исследовали влияние температуры процесса на скорость гидрирования.

По результатам экспериментов строили зависимости степени гидрирования от времени при различных температурах процесса, которые в дальнейшем подвергали математической обработке.

Для исследования структурных изменений, происходящих в материале, использовали рентгенофазовый анализ (Дрон 4.0 с медным анодом).

Площадь удельной поверхности образцов определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона с использованием внутреннего эталона [4]. Перед проведением измерений все образцы прогревали в токе газов Ar и He при 120 °С в течение 0,5 ч.

Обсуждение результатов

Процесс гидрирования при температуре 20 °С имеет длительный индукционный период и затем протекает достаточно активно. По литературным данным [5] во время индукционного периода гидрирования редкоземельных металлов происходит накопление активных центров на поверхности материала, и после их достаточного накопления начинается собственно реакция гидрирования. Исследование фазового состава образцов лигатуры с содержанием неодима 70 мас. % показало несколько иной механизм реагирования. На рис. 2 представлены дифрактограммы шлифов лигатуры, обработанных водородом при 20 °С в течение 5, 10 мин и 1,5 ч. Для сравнения на рис. 2 приведена рентгенограмма исходного материала.

К сожалению, рентгенограмма (1) исходной лигатуры нами не была идентифицирована, но это не являлось основной задачей исследования, принципиальным было выявление наличия кристаллической фазы, которая могла подвергнуться изменению.

Как видно из дифрактограмм (рис. 2), уже через 5 мин гидрирования материал полностью аморфи-

зуется. Об этом свидетельствует также резкое увеличение площади удельной поверхности образца (табл. 2). Через 10 мин полностью идентифицируется основная тетрагональная фаза – Nd_2H_5. Поглощение рентгеновского излучения при 41,9°, скорее всего, относится к гидриду $Nd_2Fe_{17}H_{4.8}$. Полуторачасовая выдержка шлифа не привела ни к изменению кристаллического состава продуктов, ни к изменению соотношения фаз. Площадь удельной поверхности к этому моменту сократилась до 0,41 м^2/г.

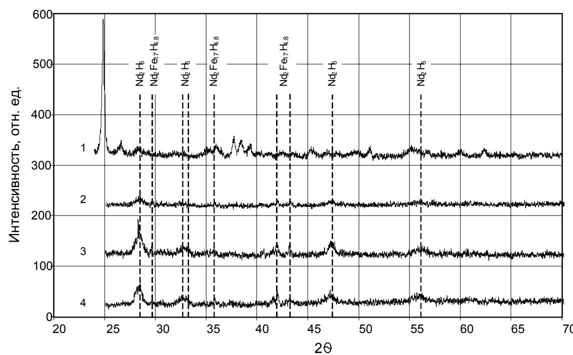


Рис. 2. *Дифрактограммы шлифов лигатуры при различном времени гидрирования: 1) исходный образец; 2–4) после 5, 10, 90 мин*

Таблица 2. *Влияние времени гидрирования на площадь удельной поверхности $S_{уд.}$ лигатуры*

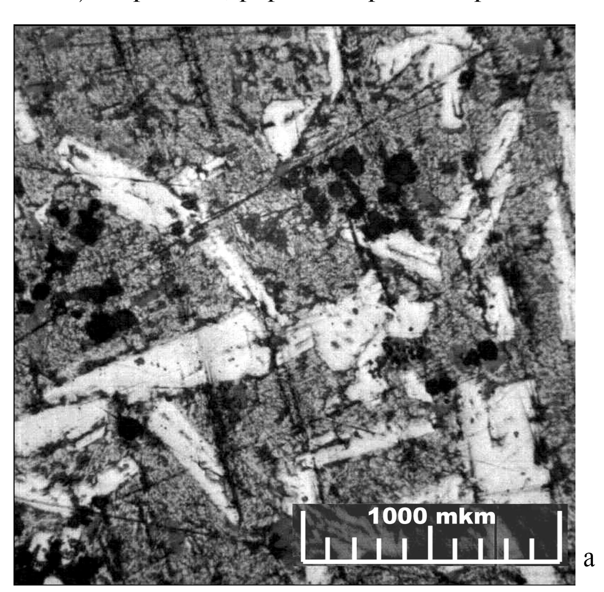
Время, мин	$S_{уд.}$, м^2/г
Исходная лигатура	0,03
5	0,72
10	0,57
90	0,41

Результаты металлографического исследования поверхности шлифов исходной лигатуры и после 5 мин гидрирования представлены на рис. 3. Поверхность образцов после гидрирования более 10 мин вспучилась и была не пригодна для металлографии.

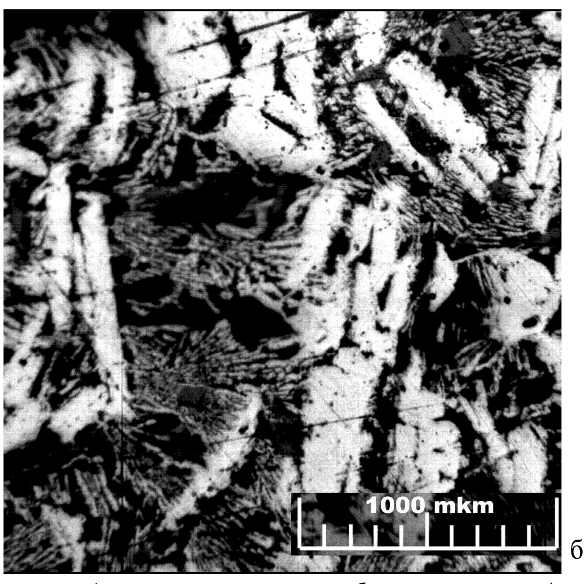
Из рисунка видно, что гидрирование начинается с межзеренной фазы, обогащенной неодимом, при этом поверхность как бы протравливается. По видимому, водород беспрепятственно проникает в межзеренное пространство, т.к. даже после шлифования гидрированных образцов на глубину 1 мм вид поверхности существенно не изменился. В дальнейшем в процесс гидрирования вовлекаются и сами зерна, материал сильно увеличивается в объеме и растрескивается.

На рис. 4 и 5 представлены зависимости изменения степени гидрирования от температуры для образцов различной массы.

Согласно полученным результатам температура оказывает существенное влияние на длительность индукционного периода, а не на скорость процесса в целом. Особенно это заметно при гидрировании небольших (3...5 г) навесок лигатуры (рис. 4). Максимальный индукционный период в этих условиях (более 6 мин) наблюдается при 50 °С. С увеличением навески до 200 г (рис. 5) индукционный период практически исчезает. Такое влияние температуры на длительность индукционного периода обусловлено, по нашему мнению, скоростью проникновения водорода по границам зёрен вглубь материала. При низкой температуре скорость проникновения водорода в материал низка. Только после образования достаточного количества транспортных трещин, обеспечивающих беспрепятственное проникновение водорода к реакционной поверхности (что подтверждают металлографические исследования) скорость гидрирования резко возрастает.



а



б

Рис. 4. *Фотография поверхности образца лигатуры Nd-Fe: а) исходного; б) после гидрирования в течение 5 мин*

Расчёты, проведенные по формальным кинетическим уравнениям для гетерогенных реакций типа “твердое+газ=твердое”, показали, что в интервале 25...250 °С температура не оказывает существенного влияния на скорость гидрирования, и процесс контролируется диффузией водорода к реакционной поверхности.

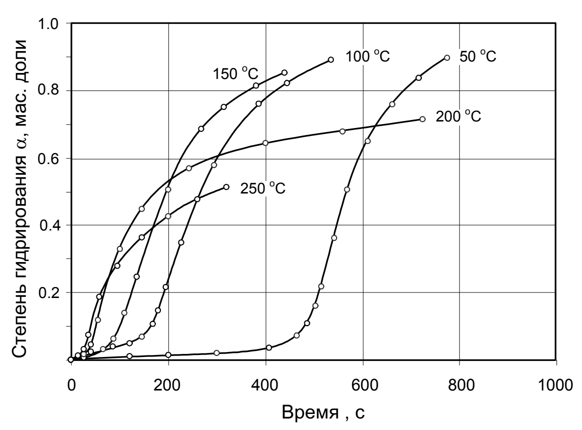
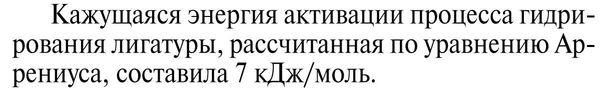


Рис. 4. *Зависимость степени гидрирования от времени для различных температур при навеске лигатуры 3...5 г*



Кажущаяся энергия активации процесса гидрирования лигатуры, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составила 7 кДж/моль.

Экспериментальные данные процесса гидрирования лигатуры Nd-Fe наиболее корректно (коэффициент корреляции 0,8...0,9) описываются уравнением сокращающейся сферы $1-(1-\alpha)^{1/3} = k\tau$ [6, 7].

Выводы

В ходе проведенных экспериментов установлено:

- при гидрировании лигатуры состава Nd(70 мас. %) -Fe(30 мас. %) образуются, преимущественно, две фазы – Nd_2H_5 и $Nd_2Fe_{14}H_{4,8}$;

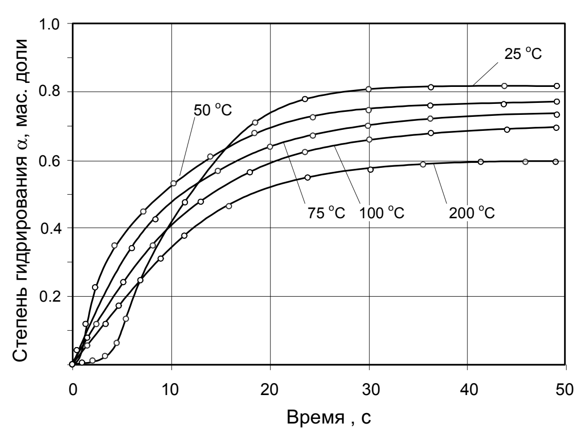


Рис. 5. *Зависимость степени гидрирования от времени для различных температур при навеске лигатуры 150...200 г*

- гидрирование лигатуры протекает в два этапа – сначала происходит быстрое гидрирование межзеренного пространства, при этом образец растрескивается уже через 10 мин, а затем в реакцию вовлекаются зерна сплава Nd-Fe и скорость гидрирования снижается;
- процесс гидрирования контролируется диффузией водорода к реакционной поверхности, кажущаяся энергия активации процесса в интервале температур 25...300 °С составляет 7 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лигатура на основе железа и неодима. Временные технические условия. ВТУ 1-25-89 СХК. – Томск: 1989. – 32 с.
2. Harris R., Williams A.J. Rare Earth Magnets // Materials World. – 1999. – V. 7. – № 8. – P. 478–481.
3. Патент 2060290 С1 РФ. МПК[6] C22C 28/00, C22B 5/04. Способ получения магнитных сплавов / А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, Ю.Н. Макасеев и др. – Заявл. 04.01.94; опубл. 20.05.96, Бюл. № 14. – 6 с.
4. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
5. Михеев В.И. Гидриды переходных металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 211 с.
6. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976. – 400 с.
7. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 128 с.